

**LONG CHAIN BRANCHED POLYMERS AND A PROCESS TO MAKE LONG CHAIN BRANCHED POLYMERS**

Patent Number: WO9407930  
Publication date: 1994-04-14  
Inventor(s): CANICH JO ANN MARIE;; BRANT PATRICK;; BAMBERGER ROBERT LEE;; DIAS ANTHONY JAY;; HENRICHS PAUL MARK;; LICCIARDI GARY FREDERICK  
Applicant(s): EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US)  
Requested Patent: ☒ WO9407930  
Application Number: WO1993US08833 19930917  
Priority Number (s): US19920954539 19920929  
IPC Classification: C08F299/00  
EC Classification: C08F290/04A  
Equivalents: AU4928993, CA2145635, ☒ EP0662980 (WO9407930), JP8502303T

**Abstract**

A novel polymer and process for producing polymers incorporating linear long chain side branches are provided. The long chain linear branches occur at a frequency of less than 5.0 branches per 1000 carbon atom of the main polymer chains with at least some branches having a molecular weight greater than the critical molecular weight for entanglement of the polymer. The linear long chain branched polymers are produced by alpha-olefin macromolecule incorporation during bridged metallocene catalyst polymerization in solution and slurry processes. The polymers are characterized by superior processability characteristics of the polymer melts and superior mechanical characteristics of the solid polymers. The polymers are useful for fabrication into a wide variety of articles by conventional fabrication techniques.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-502303

(43) 公表日 平成8年(1996)3月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 F 10/00	M J F	7107-4 J	
4/642	M F G	9363-4 J	
290/04	M R N	7446-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願平6-509106  
 (86) (22) 出願日 平成5年(1993)9月17日  
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)3月29日  
 (86) 国際出願番号 PCT/US93/08833  
 (87) 国際公開番号 WO94/07930  
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)4月14日  
 (31) 優先権主張番号 07/954, 539  
 (32) 優先日 1992年9月29日  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, CA, JP, KR, R U

(71) 出願人 エクソン・ケミカル・パテンツ・インク  
 アメリカ合衆国、テキサス州 77520、ベ  
 イタウン、ベイウエイ・ドライブ 5200  
 (72) 発明者 ブラント、パトリック  
 アメリカ合衆国、テキサス州 77586、シ  
 ーブルック、ハーバークレスト 103  
 (72) 発明者 キャニック、ジョー・アン・メアリー  
 アメリカ合衆国、テキサス州 77058、ヒ  
 ユーストン、ヘンダーソン・アベニュー  
 900、アパートメント 808  
 (74) 代理人 弁理士 山崎 行造 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 長鎖分岐ポリマー及び長鎖分岐ポリマーを製造する方法

(57) 【要約】

新規なポリマー及び、線状長鎖側鎖分枝を組み入れるポリマーを製造する方法を提供する。長鎖線状分枝は、ポリマーの絡み合いに対する臨界的分子量より大きい分子量を有し、少なくともいくつかの分枝を有し、ポリマー主鎖の1,000炭素原子当り5.0未満の分枝の頻度で起こる。その線状長鎖分岐ポリマーは、溶液及びスラリー法における架橋されたメタロセン触媒重合 $\alpha$ -オレフィン高分子組み入れにより製造される。そのポリマーは、ポリマー溶融体の優れた加工処理特性及び、固体ポリマーの優れた機械的特性によって特徴付けられる。そのポリマーは、従来の二次加工技術により、広範囲の製品に二次加工するのに有用である。

## 【特許請求の範囲】

1. C<sub>2</sub>乃至C<sub>30</sub>の $\alpha$ -オレフィンのホモポリマー又はコポリマーの主鎖

(b)及び、

主鎖炭素原子1,000当たり0.1乃至5の側鎖の平均頻度でポリマー主鎖に沿って分布している、C<sub>2</sub>乃至C<sub>30</sub>の $\alpha$ -オレフィンのホモポリマー又はコポリマーを含む250以上の炭素原子の側鎖(a)

を含む、30,000以上の重量平均分子量及び6以下の $M_w/M_n$ を有する分岐ポリオレフィン。

2. 側鎖(a)が300乃至3,000の炭素長さである、請求項1に記載の分岐ポリオレフィン。

3. 30,000乃至1,000,000の重量平均分子量を有する請求項1又は請求項2に記載の分岐ポリオレフィン。

4. 1乃至4の $M_w/M_n$ を有する、請求項1乃至3のいずれか1請求項に記載の分岐ポリオレフィン。

5. 側鎖(a)が1,000主鎖炭素当たり0.2乃至3の側鎖の平均頻度で存在する、請求項1乃至4のいずれか1請求項に記載の分岐ポリオレフィン。

6. 側鎖(a)がエチレンとC<sub>3</sub>乃至C<sub>30</sub>の $\alpha$ -オレフィンから得られ、主鎖は別にエチレンとC<sub>3</sub>乃至C<sub>30</sub>の $\alpha$ -オレフィンから得られる、請求項1乃至5のいずれか1請求項に記載の分岐ポリオレフィン。

7. 0.85乃至0.95 g/cm<sup>3</sup>の密度により特徴付けられる、請求項1乃至6のいずれか1請求項に記載の分岐ポリオレフィン。

8. 側鎖(a)が、エチレンとプロピレンのブロックコポリマーを含む、請求項1乃至7のいずれか1請求項に記載の分岐ポリオレフィン。

9. 側鎖が、主鎖に沿って挿入点で存在する、エチレンブロックとC<sub>3</sub>乃至C<sub>30</sub> $\alpha$ -オレフィンのポリマーを含む、請求項1乃至8のいずれか1請求項に記載の分岐ポリオレフィン。

10. 組成物の重量に基づいて、5重量%以上の、請求項1乃至9のいずれか1請求項に記載の分岐ポリオレフィンを含む、ポリマーブレンド組成物。

11. 請求項1乃至10のいずれかに記載の分岐ポリマーを含む、フィルム又は製品

12. (1) 重合条件下で1つ以上の $\alpha$ -オレフィンモノマーを触媒系と接触させ、250以上の炭素原子長さのビニル末端マクロモノマーを生成する工程及び、

(2) 続いて重合条件下で、前記ビニル末端マクロモノマーを1つ以上の $\alpha$ -オレフィンモノマー及び、シクロペンタジエニル遷移金属触媒と助触媒又は活性剤と接触させる工程

を含む、請求項1乃至10のいずれかに記載のポリオレフィンを製造する方法

13. 遷移金属がZr、Hf又はTiである、請求項12に記載の方法。

14. 助触媒活性剤は、アルモキサン又はルイス酸活性剤である、請求項12又は請求項13に記載の方法。

15. 工程(2)の重合条件が、溶液、気相、凝集相又は超臨界相(supercritical phase)重合条件である、請求項12、13又は14に記載の方法。

16. 約9Kcal/モルより大きい活性化エネルギー又は、 $0.75 \times (0.0115 \times \text{ポリマーの} M_w - 325)$  及び、 $1.3 \times ((7.68 \times 10^{-5}) \times M_w - 4.32)$  の熔融強度を有する、請求項1に記載の分岐ポリオレフィン。

17. シクロペンタジエニル遷移金属触媒が、単一のシクロペンタジエニル基及び、各々が遷移金属に結合された複素原子含有基を含む遷移金属化合物であり、前記シクロペンタジエニル基及び複素原子含有基が二価部分により任意に架橋されている、請求項12乃至15のいずれか1請求項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 長鎖分岐ポリマー及び長鎖分岐ポリマーを製造する方法

## 発明の分野

本発明は、長鎖分岐ポリマー及びそれらを製造する方法に関する。

## 発明の背景

本発明は、新規なポリオレフィンポリマー、それらのポリマーを製造する方法及びそれらのポリマーの用途に関する。取り得る種々の形態によって、しばしば異なる物理的性質を示すポリオレフィンポリマーの商業的重要さが増大している。その異なる性質によりポリオレフィンポリマーは多くの異なる最終用途において有用になる。最も重要であると考えられているポリオレフィンの構造的特徴は、ポリマー鎖長さに関係する分子量、側鎖分枝のタイプとタクチシティ及びポリマー主鎖に沿っている側鎖分枝の分布である。何年もの間、ポリオレフィンの分子構造にかなりの注意が払われてきた。ポリマーは、いくつかの方法のいずれか1つを用いて工業的に製造され得る。ほとんどの重合方法のランダムな性質は、真に均質なポリマー生成物でなく不均質なポリマーをもたらす。古典的なチーグラ-ナッタ系触媒により製造されるポリオレフィン、異なる分子量及び異なる量のコモノマー組み込みの分子の混合物から成る。それらの違いは、用いる触媒における違い及びコモノマー組み込みの異なる速度から生じる。ポリマー生成物に影響を与える他の因子には、モノマーの選択、コモノマーを組み入れる触媒反応性又は触媒能及び異なる重合方法条件が含まれる。

商業的なポリエチレンは、2つの、線状ポリエチレン（LPE）及び「従来の」低密度ポリエチレン「LDPE」の一般的なカテゴリーの1つに分類される。LPEは、配位触媒を用いる種々の方法でエチレンの付加重合により又はエチレンと $\alpha$ -レフィンコモノマーとの共重合により伝統的に製造されている。LDPEは、高温及び高压反応器内で過酸化物開始剤を用いてエチレンの遊離基重合により伝統的に製造されている。それらのポリエチレンの2つの広いカテゴリーは構造的及び物理的に非常に異なる。LPE及びLDPE間の最も重要な違

いは、側鎖分枝の性質である。LDPEは、ポリマー主鎖に結合した樹状（木の

ような) 長側鎖分枝を有する側鎖が高度に分岐している。それらの分枝は、遊離基重合の間の分子内連鎖移動の結果として生じる。樹状の側鎖の分枝は、ある利点、特にポリマー溶解に対する加工処理利点を与える。しかし、それらの加工処理利点は、より低い剛性、硬度、低引裂抵抗、耐環境応力亀裂性 (ESCR) 及び低い引張強さのような固体ポリマーの機械的性質に関する、LDPEに固有の不利点によってプラスマイナスになる。LPEと比べそれらの性質は等しい密度及びメルトインデックス特性を有する。

同様に、長側鎖分枝を有しないLPEは、良好な剛性、硬度、引張強さ特性、引裂抵抗及び耐環境応力亀裂性のような良好な機械的特性を有する。しかし、加工処理観点からは、LPEは、熔融破壊傾向及び、高熔融粘度をもたらす低剪断感受性、低熔融強度及びより高い加工処理コストを有する。

ポリエチレン製造業者は、LDPEのポリマー熔融加工処理利点及び固体LPEの機械的特性の利点を有するポリマーを製造する試みにかなりの時間と何年にもわたって力を注いだ。ほとんどの努力は、LPEに長鎖分枝を加えることに集中した。LPE中に長鎖分枝を生成する1つの従来の方法は、エチレンと $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンとを共重合することである。この方法は、米国特許第3,984,610号、PCT出願91-17194号及び日本特許出願公開2-261,809号に示されており、それらを参考として本明細書に組み入れる。

この方法において、ジエンは、成長する鎖に同時に組み入れられ、それによって2つの線状分子間に共有橋を生じる。その橋の付近に生じる構造は典型的に文字「H」のような形態である。得られた側鎖分子は長くなり得て、通常隔離せずに組になっている。分枝当りのジエンの数が増加すると、分枝の複雑さはポリマーに最終的にその線状の機械的特性を失わしめる、樹状の分枝の複雑さにほぼ等しい。機械的特性の欠点に加え、ジエンを用いて製造されるポリマーは、食品が接触する用途に関しての規制当局による承認が得られないという問題に遭遇する。

LPE上に長鎖分枝を生成するその他の方法は、線状分子の後重合処理を必要とする。いくつかの異なるタイプの後重合処理が用いられる。英国特許第901,148号には、熔融したポリエチレンを酸素で処理することによる分岐ポリエ

チレンの生成が示されている。この1つの方法は、熔融押出中に熔融したポリエチレンに空気を圧入することによる。この生成方法は、非線状の長鎖分子を生じさせる。米国特許第4,586,995号には、酸素の不存在下で熔融ポリエチレンを照射し、ポリマー主鎖中の1万炭素原子当り2乃至50の炭素鎖を有するY分枝を生成することが開示されている。英国特許第1,379,853号には、有機過酸化物の存在下で高密度ポリエチレンの分解中にポリエチレンに分枝の導入がなされることが開示されている。この方法は、樹状の側鎖分枝を生じさせる。日本特許出願公開59-59760には、末端ビニル基を有するポリエチレンを真空条件下で又は不活性雰囲気下で180乃至360℃において5分乃至6時間加熱することによる長鎖分枝のポリエチレンの生成について論じられている。生成したポリマーは、分子当り3.5分子の頻度を有する長鎖分子を有する。それらの分枝は非線状である。

線状ポリエチレンに分枝を生成する第3のタイプの方法は、長分子鎖ポリマー基を有する重合助触媒を使用することである。米国特許第4,500,648号及びその分割出願特許にはその置換基の1つとして分岐ポリマー炭化水素基を有する有機アルミニウム化合物を有する配位触媒の存在下でのエチレンの重合により製造される、分枝を有する高密度ポリエチレンの生成が開示されている。この方法により生成されるポリマーは非線状の長鎖分枝を有する。

エチレンのみを用いるLLDPEの製造方法が欧州特許出願第87108556.9、EPA250,999号に記載されている。用いられる方法は、ニッケル系触媒を用いるエチレンのオリゴマー化そして続いてクロム触媒系を用いることによる、オレフィン混合物のエチレンとの共重合である。この出願の目的は、より高いオレフィンを製造する方法を用いてオレフィンの混合物を製造し、次に共重合してLLDPE構造を生成させることである。この方法で製造されたLLDPEは、14乃至200の炭素原子を有する側鎖分布を有するポリエチレンから成る。この出願の1つの欠点は、オリゴマーそして続いてコポリマーを生成するために非常に低い活性の触媒を用いていることである。第二に、この出願は、この出願に記載されたものよりもさらに長い側鎖を用いる重要性を認識していないことである。

長鎖分枝を有するLLDPEを製造する方法は、欧州特許出願第91301811.5、EPA446,013号及び日本特許出願平1-251748号に記載されてい

る。欧州特許出願第91301811.5にはニッケル錯体を用いるエチレンの重合により、長鎖分枝を有するLLDPEを生じることが開示されている。日本特許出願平1-251748号には、ニッケル系重合触媒を用いてエチレンとヘキセンを共重合することが開示されている。その出願に記載された触媒を用いることにより、短い及び長い分枝鎖を有するエチレンコポリマーが生成されている。これらの特許出願の主な限界は、ニッケル系触媒系について知られたものである。1) 低触媒活性(1時間で30gのポリマー/ミリモル触媒)及び(2)分子量分布が分子量に比例しており、従って、高分子量には、より広い分子量分布が伴う。この方法は、狭いMw/Mnを有する、より高いMwを生成しない。

#### 発明の概略

本発明は、新規なポリマー及び線状の長分枝側鎖を組み入れるポリマーの製造方法に関する。用語「線状」はいくつかの側鎖分枝を有するが樹状でない側鎖を含むことを定義するものとする。線状の長鎖分枝は、少なくとも250の炭素長さである側鎖を含み、少なくとも、ポリマーの絡み合い(M<sub>c</sub>)に対する臨界的な分子量と同じ程度大きい分子量を有する。線状の長鎖分枝は、ポリマー主鎖における1,000炭素原子当たり5.0未満の分枝の頻度で起こる。その線状の長鎖分岐ポリマーは、メタロセン触媒を用いた溶液重合法(低、中又は高圧での溶媒又は塊状法)中に高分子に組み入れられることにより製造される。その長鎖分岐ポリマーは、従来の長鎖分岐ポリマー溶融体の加工性特性及び、従来の固体線状ポリマーの機械的特性を有する。本発明により製造されたポリマーは、射出成形、押出被覆及び成形、インフレートフィルム、キャストフィルム、熱成形及び回転成形により広範囲の製品への成形に有用である。

#### 発明の詳細な記載

ポリエチレンの伝統的な配位触媒重合中に、ほとんどのポリマー鎖は、末端不飽和を生じるβ-抜取機構(beta-abstraction)により停止される。分子がモノマーの組み入れの後に停止する場合、得られるものは、ビニレン又はビニリデン不飽和である。分子がエチレンの組み入れの後に停止する場合、得られるものはビニル不飽和である。ビニル不飽和分子は、大きなα-オレフィンであると考え得る。



線状のコポリマーは、2乃至30の炭素原子の大きさの範囲の2つ以上のビニル末端モノマーの付加重合により製造される。本発明において、マクロモノマー又はマクロマーとも呼ばれるビニル末端ポリマーは、モノマーとともに付加重合反応に組み入れられる。本発明により製造されたポリマーの独特な特性の起因であるビニル末端ポリマーは、ビニル末端ポリマーが組み入れられるポリマーの絡み合い ( $M_c$ ) に対する臨界的な分子量より大きい分子量を有する分子である。ポリエチレンに対する  $M_c$  は、3,800である。本発明のビニル末端ポリマーは、250以上の炭素原子長さ、好ましくは350乃至3,500の炭素原子長さ、より好ましくは300乃至3,000の炭素原子長さであり、又は6,000より大きな  $M_w$  を有する。さらに、本発明のビニル末端ポリマーは、主鎖に沿っている1,000炭素原子当り5以下の長側鎖の、好ましくは0.2乃至3の長側鎖の、より好ましくは0.9乃至2の長側鎖の平均頻度で成長するポリマーに組み入れられる。

従来の配位触媒法を用いては、これらのビニル末端ポリマーは、成長するポリマー鎖に組み入れられない。本発明者らは、本発明によって、特定のメタロセン触媒を、好ましくは溶液法条件下で用いることにより、それらのビニル末端ポリマーを組み入れの制御された量で、成長するポリマー鎖に組み入れることが達成されることを見出した。それらのビニル末端ポリマーは、成長するポリマー鎖に組み入れられるので、そのポリマー鎖の長鎖分枝は隔離される。本発明者らは、本発明によって、その長鎖分枝により、分岐ポリオレフィンの溶融体のポジティブな加工特性を有しながら、固体線状ポリオレフィンのポジティブな機械的特性を有するポリマーが生じられる。

結果として側鎖になる本発明のビニル末端ポリマーは、1つ以上の  $C_2$  乃至  $C_{30}$  のオレフィン、好ましくは  $\alpha$ -オレフィンのホモポリマー又はコポリマー、より好ましくは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン及び4-メチルペンテン-1のホモポリマー又はコポリマーである。環状オレフィンも本発明の実施に有用なモノマーである。同様に、主鎖も、1つ以上の  $C_2$  乃至  $C_{30}$  のオレフィン、好ましくは  $\alpha$ -オレフィンのホモポリマー又はコポリマー、より好ましくは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン及び4-メチルペンテン-1のホモ

ポリマー又はコポリマーである。コポリマーは、2乃至4の異なるモノマーのポリマー及び、上記オレフィン又は $\alpha$ -オレフィンのいずれかのブロックコポリマーを含むと定義される。

本発明において有用なビニル末端ポリマーは、種々のメタロセン触媒及び方法条件を用いて製造され得る。触媒及び方法条件の特定の選択は、所望のポリマー組成及び分子量による。高ビニル末端含量は必然的に好ましい。マクロマー当り約0.9乃至約1.1の鎖末端不飽和が存在するのが好ましく、マクロマー当り約1の鎖末端不飽和がより好ましい。それらの生成を有利に導く条件は、高温、モノマーがないこと、水素のような移動剤がないこと及び、アルカリ希釈剤を用いる溶液法又は分散がないことである。選ばれたメタロセンも熱活性化され、 $\beta$ -水素が除去された生成物、ビニル末端を生じさせる。従って、低温度で物質を製造させ、次に温度を上げ、 $\beta$ -水素化物が除去された生成物を得ることができた。メタロセンの立体要件は、共重合が起こる程度に影響させる。立体障害を有するメタロセンは、立体障害を有しないメタロセンと比べ、分枝が比較的にないビニル末端ポリマーを生じる。

ビニル末端を生成する他の方法は、エチレン「キャップ」を有する又は必要とされるビニル基を有する末端を有するポリマーの製造に関与する。このことは、低温、例えば0℃未満の温度で重合を開始し、反応の「終り」で反応温度を、例えば10℃より高い温度に上げ、同時にエチレンを添加し、エチレンを選択的に重合させ、末端「キャップ」又はブロックを生成する。エチレンとC<sub>3</sub>乃至C<sub>30</sub>の $\alpha$ -オレフィンとのブロックコポリマーは必要なビニル末端も存在させる。

ビニル末端ポリマーは、立体的に非障害のメタロセンを用いて共重合するのが最適である。その他には、重合系は単相でなくてはならない。2相であるなら、ビニル末端ポリマーはその共重合をさせるほど十分に可動的でなくてはならない。その共重合の好ましい方法は溶液法である。従って、好ましい方法溶媒及び温度は、ビニル末端ポリマーが可溶性であるか又は実質的に膨潤するものである。

本発明は、好ましくはメタロセン触媒とアルモキサン又は「非配位」アニオンの助触媒活性剤とを含む触媒系を用いる。メタロセン触媒は、活性化シクロペンタジエニル4族遷移金属化合物である。特に、本発明において用いられるメタロ

セン触媒は、元素周期表4族金属のシクロペンタジエニル誘導体であり、モノー、ジー及びトリーシクロペンタジエニル及びその誘導体を含む、有機金属配位化合物である。特に望ましいものは、4族金属、チタン、ジルコニウム及びハフニウムのメタロセンである。本発明のシクロペンタジエニルメタロセンは、アルモキサン又は「非配位」アニオン系活性剤のどちらかにより活性化される。一般的に、少なくとも1つのメタロセン化合物が触媒系の生成に用いられる。本発明により用いられるメタロセンは、少なくとも1つのシクロペンタジエニル環を含み、好ましくはチタン、ジルコニウム又はハフニウム、最も好ましくは、ビスシクロペンタジエニル化合物にはハフニウム、ジルコニウムそしてモノシクロペンタジエニル化合物にはチタンを含む。シクロペンタジエニル環は、置換された又は非置換であるか又は1つ以上の置換基、例えば5つ以下のC1乃至C20の炭化水素置換基又はその他の置換基、例えばトリアルキル環状置換基のような1乃至5の置換基を有する。メタロセンは、1、2又は3のシクロペンタジエニル環を含むが、2つの環は、ハフニウム又はジルコニウムを有する使用に好ましい。1つの環はチタンを有するものが使用に好ましい。

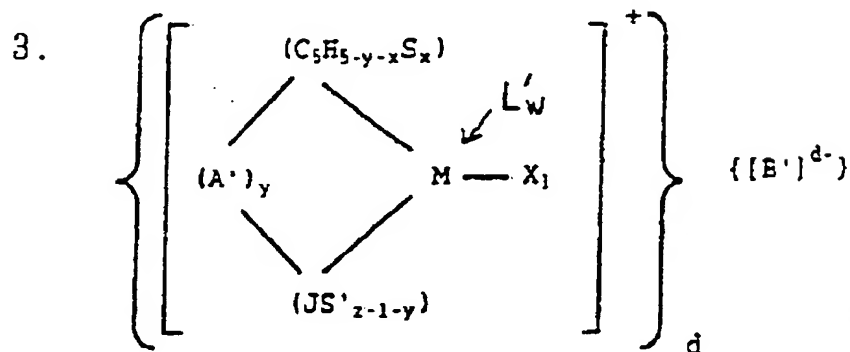
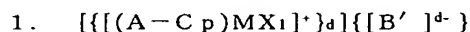
本発明において使用される触媒系は、少なくとも1つの非局在 $\pi$ 結合部分を有するシクロペンタジエニル遷移金属触媒及び活性化助触媒を含むと記載できる。本発明において用いられる触媒系は又、それぞれが遷移金属に結合した単一のシクロペンタジエニル基及び複素原子含有基を有し、シクロペンタジエニル基と複素原子含有基は二価部分により任意に架橋された遷移金属化合物のシクロペンタジエニル遷移金属触媒と活性化助触媒を含むと記載される。

本発明の他の態様では、気相法においてマクロモノマーが重合される。これは、本技術分野で公知の多くの方法の1つによりマクロモノマーを予備重合することによって達成される。例えば、本明細書に組み込まれる、1992年5月18日出願された米国特許出願885,170号において公知の、触媒を担持するための方法は、いかに触媒を担体に置くかについて開示されている。この担持触媒は、次に、適する重合条件下でマクロモノマーと化合され、担持触媒を用いてマクロモノマーを予備重合する。次にこの化合物を気相重合反応器に導入し、本発明において長鎖分岐ポリマーを生成する。

このマクロモノマーは又、他の伝統的な気相担持触媒を用いて予備重合され得てそして同様に気相重合反応器に導入される。同様に、まず、本技術分野において公知の技術を用いてマクロモノマー又は触媒を担体に置き、次に触媒及び／又はマクロモノマーを後に加えて担持され予備重合された触媒化合物を生成する2つの工定法を用いることができる。本技術分野でよく知られているように、予備重合法は、制御されたポリマー破壊又は担体破壊を開始するための通常、ゆっくりと制御された方法であり、従って、当業者は、エチレン又は適するモノマーを用いて適する溶媒中で40℃乃至140℃の温度のような適する反応条件を確実に維持し、制御された量のマクロモノマーを生成する。

#### イオン触媒系—一般的記載

本発明の方法は、本明細書に参考として組み込まれる、欧州特許出願公開E P 0 277 003 A1及びE P 0 277 004 A1及びP C T出願WO92/00333及び米国特許第5,055,438号及び5,096,867号に言及され開示され記載されたイオン触媒の種類を用いて実施される。好ましいイオン触媒は、下記の式（族に対するすべての表示は、Chemical and Engineering News、63 (5)、27、(1985)に記載されている元素の周期表 (Periodic Table of the Elements) の新しい族の表示である）の1つにより表わされる。



〔式中、(A-Cp)は(Cp)<sup>+</sup>(Cp<sup>+</sup>)又はCp-A<sup>+</sup>-Cp<sup>+</sup>であり、

Cp及びCp<sup>+</sup>は同じか異なる、0乃至5の置換基Sで置換されたシクロペンタジエニル環であり、各置換基Sは個々にヒドロカルビル基、置換されたヒドロカ

ルビル基、ハロカルビル基、置換されたハロカルビル基、ヒドロカルビルで置換された有機メタロイド基、ハロカルビルで置換された有機メタロイド基、二置換された硼素基、二置換された15族元素基、置換された16族元素基又はハロゲン基であるか又は、 $C_p$ 及び $C_p^*$ は2つの隣接したS基が結合して $C_4$ 乃至 $C_{20}$ 環を形成し、飽和又は不飽和多環式シクロペンタジエニル配位子を生成するシクロペンタジエニル環であり、

$A^*$ は、 $C_p$ 及び $C_p^*$ 環又は $(C_5H_{5-y-x}S_x)$ 及び $(JS_{z-1-y})$ 基の回転を制限することに役立ち得る架橋基であり、

$(C_5H_{5-y-x}S_x)$ は、0乃至5のS基で置換されたシクロペンタジエニル環であり、

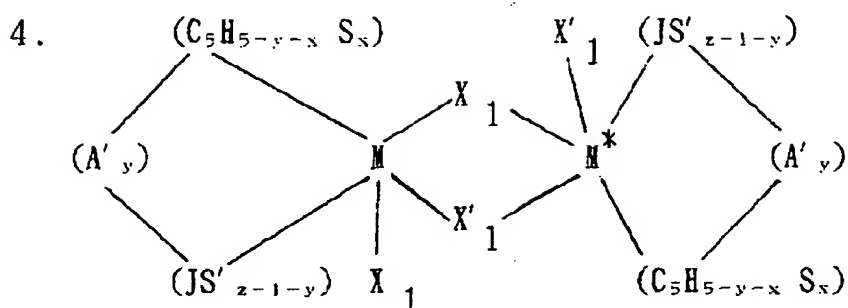
xは、置換度を表わす1乃至5であり、

Mは、チタン、ジルコニウム又はハフニウムであり、

$X_1$ は水素化物基、ヒドロカルビル基、置換されたヒドロカルビル基、ヒドロカルビルで置換された有機メタロイド基、ハロカルビルで置換された有機メタロイド基であり、M及びLの両方に又は片方に又はM、S又は $S^*$ のすべて又はいずれかに任意に共有結合され得、

$(JS_{z-1-y})$ は、Jは、3の配位数を有する、元素の周期表15族からの元素であるか又は2の配位数を有する、16族からの元素であり、Sは、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ハロカルビル、置換されたハロカルビル、ヒドロカルビルで置換された有機メタロイド又はハロカルビルで置換された有機メタロイドである遊離基であり、zは元素Jの配位数である、複素原子配位子であり、yは0又は1であり、

Lはオレフィン、ジオレフィン又はアライン配位子又は中性のルイス塩基であり、 $L^*$ は又、2つの中央金属M及び $M^*$ が $X_1$ 及び $X_1^*$ により架橋されるように同じタイプの第二遷移金属化合物であり得て、触媒のカチオン部分の前駆体であるそのような二量体化合物が式、



によって表わされる場合に $M^*$ は $M$ と同じ意味を有し、 $X'1$ は $X1$ と同じ意味を有し、

$w$ は0乃至3の整数であり、

$B$ は、約4オングストローム以上の分子径を有する化学的に安定な非求核アニオン錯体であるか又は、ルイス酸活性剤の式1乃至4に記載される触媒系のカチオン部分の前駆体との反応により得られるアニオンルイス酸活性剤であり、 $B^-$ がルイス酸活性剤である場合に $X1$ もルイス酸活性剤により供与されるアルキル基でも有り得、

$d$ は $B$ の電荷を表わす整数である。]

2つ以上の成分を化合させることにより、改良されたイオン触媒が製造される。1つの好ましい態様では、第一の成分は、第二成分又は、そのカチオン部分のような少なくともその部分と化合する1つ以上の配位子を含む4族金属化合物のシクロペンタジエニル誘導体である。第二成分は、前記4族金属化合物（第一成分）中に含まれる1つ以上の配位子と非可逆的に反応するカチオン及び、中央の正規（formal）電荷保持金属又はメタロイド原子に共有配位結合され、それを遮蔽する複数の親油性基を含む単一の配位錯体か又は、多面角ボラン類、カルボラン類及びメタラカルボラン（metallacarborane）類のような複数の硼素原子を含むアニオンである非配位アニオンを含むイオン交換化合物である。

一般的に、第二成分の適するアニオンは、下記の分子特性を有する安定でかさ張ったいずれかのアニオン錯体であり得る。（1）そのアニオンは、4オングストロームより大きな分子径を有しなければならない。（2）そのアニオンは、安定なアンモニウム塩を生成しなければならない。（3）そのアニオンの陰電荷は

そのアニオンの骨組に非局在化又はそのアニオンの核内に局在化しなければならない。

(4) そのアニオンは、比較的乏しい求核分子でなくてはならない。(5) そのアニオンは、酸化剤に対して強力な還元剤であってはならない。これらの基準に合致するアニオン—多核ボラン、カルボラン、メタラカルボラン、ポリオキソアニオン及びアニオン配位錯体のような—は化学文献によく記載されている。

第二成分のカチオン部分は、水素又はプロトン化ルイス塩基のようなブレンステッド酸を含むか又は、フェリシナム (ferricinium)、トロピリウム (tropylium)、トリフェニルカルボニウム又は銀カチオンのような還元性ルイス酸を含み得る。

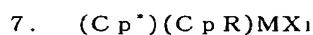
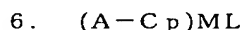
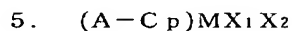
他の好ましい方法では、第二の成分は、第一成分の少なくとも1つの配位子と反応し、それによって第二成分と結合している第一成分から抜き取られた配位子を有する式1乃至4に記載されたイオン種を生成するルイス酸錯体である。アルモキサンそして特にメチルアルモキサン、脂肪族又は芳香族炭化水素中でトリメチルアルミニウムの、化学量論量の水との反応で生成された生成物は、特に好ましいルイス酸第二成分である。

第一及び第二成分の化合時に、第二成分は、第一成分の配位子の1つと反応し、それによって、4族金属カチオンと、相溶性で、第一成分から生成した4族金属カチオンに対して「非配位」である上記のアニオンとから成るイオン対を生成する。第二化合物のアニオンは、触媒としての機能に対する4族金属カチオンの能力を安定させることができなければならない、そして、重合中にオレフィン、ジオレフィン又はアセチレン性不飽和モノマーにより置換されるほど十分に不安定でなくてはならない。本発明の触媒は、担持され得る。1989年2月28に発行された米国特許第4,808,561号、1990年1月3日に発行された4,897,455号、1991年10月15日に発行された5,057,475号及び米国特許出願459,921号 (PCT国際公開WO91/09882として公開された) に、そのような担持された触媒とその触媒を生成する方法が開示されており、それらを参考として本明細書に組み込む。

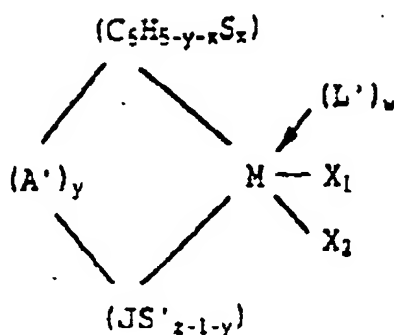
A. メタロセン成分

本発明の改良された触媒の製造における第一化合物として有用な4族金属化合物、すなわちチタン、ジルコニウム及びハフニウムメタロセン化合物はチタン、ジルコニウム及びハフニウムのシクロペンタジエニル誘導体である。一般的に、

チタノセン、ジルコノセン及びハフノセンは、下記の一般式により表わされる：



8.



[式中、 $(A-Cp)$  は  $(Cp)$   $(Cp^*)$  又は  $Cp-A'-Cp^*$  であり、 $Cp$  及び  $Cp^*$  は同じか又は異なる、0 乃至 5 の置換基  $S$  で置換されたシクロペンタジエニル環であり、各置換基  $S$  は個々にヒドロカルビル基、置換されたヒドロカルビル基、ハロカルビル基、置換されたハロカルビル基、ヒドロカルビルで置換された有機メタロイド基、ハロカルビルで置換された有機メタロイド基、二置換された硼素基、二置換された15族元素基、置換された16元素基又はハロゲン基又は、 $Cp$  及び  $Cp^*$  は2つの隣接した  $S$  基が結合して  $C_4$  乃至  $C_{20}$  環を形成し、飽和又は不飽和多環式シクロペンタジエニル配位子を生成するシクロペンタジエニル環であり、

$R$  は金属原子にも結合されたシクロペンタジエニル基の1つにおける置換基であり、

$A'$  は、 $Cp$  及び  $Cp^*$  環又は  $(C_5H_{5-y-x}S_x)$  及び  $(JS'_{z-1-y})$  基の回転を制限することに役立ち得る架橋基であり、

$y$  は0又は1であり、

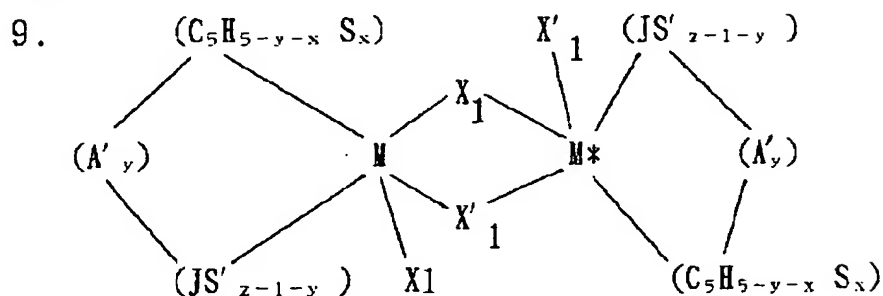
$(C_5H_{5-y-x}S_x)$  は、0 乃至 5 の  $S$  基で置換されたシクロペンタジエニル環で



あり、 $x$ は、置換度を表わす1乃至5であり、

( $J S_{z-1-y}$ )は、 $J$ は、配位数3を有する、元素の周期表の15族からの元素であるか又は配位数2を有する、16族からの元素であり、 $S$ は、ヒドロカルビル、置換されたヒドロカルビル、ハロカルビル、置換されたハロカルビル、ヒドロカ

ルビルで置換された有機メタロイド又はハロカルビルで置換された有機メタロイドである遊離基であり、 $Z$ は元素 $J$ の配位数である、複素原子配位子であり、 $L$ はオレフィン、ジオレフィン又はアライン配位子又は中性のルイス塩基であり、 $L'$ は又、2つの中央金属 $M$ 及び $M^*$ が $X_1$ 及び $X'_1$ により架橋されるように同じタイプの第二遷移金属化合物であり得て、触媒のカチオン部分の前駆体であるそのような二量体化合物が式4、



( $w$ は0乃至3の整数であり、

$X_1$ 及び $X_2$ は、個々に水素化物基、ヒドロカルビル基、置換されたヒドロカルビル基、ハロカルビル基、置換されたハロカルビル基及び、ヒドロカルビル-及びハロカルビル-置換有機メタロイド基又は、二置換された15族元素基又は置換された16族元素基又は、 $X_1$ 及び $X_2$ は一緒になって金属原子に結合し、約3乃至約20の炭素原子を有する金属含有環 (metallacycle ring) を形成し、 $X_1$ 及び $X_2$ は共にオレフィン、ジオレフィン又はアライン配位子であり得るか又は、ルイス酸活性剤が用いられる場合は、 $X_1$ 及び $X_2$ は一緒になってアニオンキレート配位子を生成するか又は個々に、ハロゲン化物を含む一価アニオン配位子である) によって表わされる場合に $M^*$ は $M$ と同じ意味を有し、 $X'_1$ は $X_1$ と同じ意味を有する。]

表1に、式6乃至9のメタロセン成分の代表的な構成部分を示す。その表は、例示の目的のみのためのものであり、いずれにも限定されることを意図しない。

構成部分のすべての可能な組合わせを互いに変更することにより多くの最終成分が生成される。式6のタイプの化合物の例は、ビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジメチル、エチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジヒドリド、ビス（ペンタメチル）ジルコニウムエチリデン、ジメチルシリル（1-フルオレニル）（シクロペンタジエニル）チタンジクロライド等である。

式7のタイプの化合物の例は、ビス（シクロペンタジエニル）（1,3-ブタジエン）ジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）（2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン）ジルコニウム、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）（ベンゼン）ジルコニウム、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）チタンエチレン等である。式8のタイプの化合物の例は、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）（テトラメチルシクロペンタジエニルメチレン）ジルコニウムヒドリド、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）（テトラメチルシクロペンタジエニル）（テトラメチルシクロペンタジエニルメチレン）ジルコニウムフェニル等である。

式9のタイプの化合物の例は、ジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（*t*-ブチルアミド）ジルコニウムジクロリド、エチレン（メチルシクロペンタジエニル）（フェニルアミド）チタンジメチル、メチルフェニルシリル（インデニル）（フェニルホスフィド）ハフニウムジヒドリド及び（ペンタメチルシクロペンタジエニル）（ジ-*t*-ブチルアミド）ハフニウムジメトキシド等である。

例示的な目的のために、上記化合物及び表1から置換された化合物には中性のルイス塩基配位子（ $L^-$ ）が含まれる。錯体がエーテルのような中性ルイス塩基配位子を含む条件又は二量体化合物を生成する条件は、金属中央のまわりの配位子の立体的な嵩により決定される。例えば、 $Me_2Si(Me_4C_5)(NPh)ZrCl_2Et_2O$ におけるフェニル基よりも $Me_2Si(Me_4C_5)(N-t-Bu)ZrCl_2$ における $t$ -ブチル基は、より大きな立体的要素を有し、それによって後者の固体状態の化合物においてエーテル配位はさせない。同様に、 $Me_2Si(Me_4C_5)(N-t-Bu)ZrCl_2$ におけるテトラメチルシクロペンタジエニル基に対する、 $[Me_2Si(Me_3SiC_5H_3)(N-t-Bu)ZrCl_2]_2$ におけるトリメチルシリルシクロペンタジエニル基の低減した立体的

嵩により、後者の化合物は二量体であり、前者の化合物は二量体ではない。

表 1

(A)	(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> (5-y-x)S <sub>x</sub> )	(JS <sup>z-1-y</sup> )	X <sub>1</sub> 又は X <sub>2</sub> (B-h/x数)	W
ジメチルシリル	シクロペンタジエニル	1-ブチルアミド	ヒドリド	ジルコニウム
ジエチルシリル	3,4-ジメチルシクロペンタジエニル	フェニルアミド	メチル	ハフニウム
ジ-n-プロピルシリル	2,5-ジメチルシクロペンタジエニル	p-n-ブチルフェニルアミド	エチル	チタン
ジイソプロピルシリル	2-インデニル	シクロヘキシルアミド	フェニル	
ジ-n-ブチルシリル	3,4-ジエチルシクロペンタジエニル	ベルフォルオフェニルアミド	n-プロピル	
ジ-t-ブチルシリル	2,5-ジエチルシクロペンタジエニル	n-ブチルアミド	イソプロピル	
ジ-n-ヘキシルシリル	テトラメチルシクロペンタジエニル	メチルアミド	n-ブチル	
メチルフェニルシリル	テトラエチルシクロペンタジエニル	エチルアミド	アミル	エチレン
エチルメチルシリル	テトラフェニルシクロペンタジエニル	n-プロピルアミド	イソアミル	プロピレン
ジフェニルシリル	テトラ-n-プロピルシクロペンタジエニル	イソプロピルアミド	ヘキシル	1-ブテン
ジ(p-t-717,718,719シリル)	3,4-ジ-n-ブチルシクロペンタジエニル	ベンジルアミド	イソブチル	1,4-ヘキサジエン
n-ヘキシルメチルシリル	3,4-ジシクロヘキシルシクロペンタジエニル	シクロデシルアミド	ヘブチル	1,8-ブタジエン
シクロペンタメチレンシリル	2,5-ジ-n-ブチルシクロペンタジエニル	s-ブチルアミド	オクタール	1,3-ヘキサジエン
シクロオクタメチレンシリル	2,5-ジシクロヘキシルシクロペンタジエニル	t-ブチルホスフィド	ノニル	アセチレン
シクロトリメチレンシリル	3-n-オクタール-4-n-ヘキシルシクロペンタジエニル	エチルホスフィド	デシル	メチルアセチレン
ジメチルゲルマニル	2-テトラヒドロインデニル	フェニルホスフィド	セチル	ベンザイン
ジエチルゲルマニル	3-エチル-4-n-プロピルシクロペンタジエニル	シクロヘキシルホスフィド	クロロ	ジエチルエーテル
フェニルアミド	3-177プロピル-4-1-ブチルシクロペンタジエニル	オキソ	フルオロ	ジメチルエーテル
1-ブチルアミド	3-71,111-4-2-ブチルシクロペンタジエニル	スルフィド	プロモ	トリメチルアミン
メチルアミド	3,4-ジフェニルシクロペンタジエニル	メトキシド	コード	トリフェニルアミン
1-ブチルホスフィド	2,5-ジフェニルシクロペンタジエニル	エトキシド	メトキシ	トリエチルアミン
エチルホスフィド	3,4-ビス(177,718,719)シクロペンタジエニル	メチルチオ	エトキシ	トリフェニルホスフィン
フェニルホスフィド	3,4-ビス(177,719,720)シクロペンタジエニル	エチルチオ	プロピル	チトヒドフロラン
メチレン	3,4-ビス(177,719,720)シクロペンタジエニル	ジメチルアミド	プロピル	チオフェン
ジメチルメチレン	2-25,111-5-n-プロピルシクロペンタジエニル	ジフェニルアミド	フェノキシ	ジメチルスルフィド
ジエチルメチレン	2-177,111-5-t-ブチルシクロペンタジエニル	メチルフェニルアミド	メチル	
エチレン	2,5-ビス(177,719,720)シクロペンタジエニル	ジシクロヘキシルホスフィド	メチル	
ジメチルエチレン	3,4-ビス(177,719,720)シクロペンタジエニル	ジフェニルホスフィド	メチル	

表 1 (続き)

(A')	$(C_5^{II}(5-y-x)S_x)$	ビス(トリメチルシリル)アミド	$X_1$ 又は $X_2$ (B-ルイ数)	M
ジプロピルエチレン	3,4-ビス(N,N-ジメチル-2-シクロペンチル)エニル	ビス(トリメチルシリル)アミド	ジフェニルアミド	
プロピレン	3,4-ビス(ジメチル-2-シクロペンチル)エニル	トリメチルシリルオキシシド	ジフェニルアミド	
ジメチルプロピレン	3,4-ジメトキシシクロペンタジエニル		ジクロロヘキシルアミド	
ジエチルプロピレン	2,5-ジメトキシシクロペンタジエニル		ジメチルアミド	
1,1-ジメチル-3,3-ジメチルプロピレン	2,5-ジメチル-3,4-ジエチルシクロペンタジエニル		エチレンジアミド	
テトラメチルジシロキサン	2,5-ジエチル-3,4-ジメチルシクロペンタジエニル		ジフェニルアミド	
1,1,4,4-テトラメチルジシリルエチレン	2,5-ジメチル-3,4-ジエチルシクロペンタジエニル		メチルアミド(両方のX)	
			エチルアミド(両方のX)	
			プロピルアミド(両方のX)	

イオン触媒は、遷移金属化合物に、遷移金属化合物の加水分解可能な配位子（X）との反応時に（ $[B(C_6F_5)_3(X)]^-$ ）のようなアニオンを生成し、その反応によって生成するカチオン遷移金属種を安定化する $B(C_6F_5)_3$ 又はアルモキサンのようないくつかの中性ルイス酸を反応させることによって製造される。イオン触媒は、イオン化合物又は組成物である活性剤成分を用いて製造され得て、活性剤成分を用いて製造されるのが好ましい。

本発明の方法において用いられるイオン触媒系の製造において活性剤成分として有用な化合物は、カチオン、好ましくは陽子を供与することができるブレンステッド酸であるカチオン及び、2つの化合物が化合したときに生成される活性化触媒種（4族カチオン）を安定化させ得て、オレフィン性、ジオレフィン性及びアセチレン性不飽和基質又は、エーテル、ニトリル等のような他の中性ルイス塩基により置換されるのに十分に不安定である相溶性の比較的大きい（嵩高の）非配位アニオンを含む。2種類の相溶性の非配位アニオンは、係続中の米国特許出願第133,052号及び133,480号に開示されている：（1）中央の電荷保持金属又はメタロイド核に共有的に配位結合し、それを遮蔽する複数の親油性基を含むアニオン配位錯体及び（2）カルボラン、メタラカルボラン及びボランのような複数の硼素を含むアニオン。

一般的に、本発明において有用な単一のアニオン配位錯体を含む活性剤化合物は下記の一般式、

$$10. [(L^H-H)^+]_d [(M^+)^{m+} Q_1 \cdots Q_n]^{d-}$$

（式中、Hは水素原子であり、

$[L^H-H]$  はブレンステッド酸であり、 $M^+$  は金属又はメタロイドであり、 $Q_1$  乃至  $Q_n$  は個々に、架橋された又は非架橋の水酸化物基、ジアルキルアミド基、アルコキシド及びアリールオキシド基、ヒドロカルビル及び置換ヒドロカルビル基及び、ハロカルビル基及び置換ハロカルビル基及び、ヒドロカルビル及びハロカルビル置換有機メタロイド基のいずれかであるが、ハロゲン化物基は  $Q_1$  乃至  $Q_n$  の1つであるが1つより多くはなく、

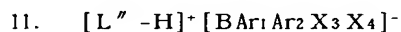
mは $M^+$ の原子価正規電荷を表わす整数であり、

nはQ配位子の総数である)

で表わされる。

上記のごとく、水中で安定なアニオン錯体を生成することができるいずれかの金属又はメタロイドが用いられるか又は、第二化合物のアニオンに含まれている。適する金属には、アルミニウム、金、プラチナ等が含まれるがこれらに限定されない。適するメタロイドには、硼素、燐、珪素等があるがこれらに限定されない。単一の金属又はメタロイド原子を含む配位錯体を含むアニオンを含む化合物は、当然よく知られており、多くの特に、単一の硼素原子をアニオン部分を含む化合物が市販されている。この観点から、単一の硼素原子を含む配位錯体を含むアニオンを含む塩が好ましい。

硼素を含有する好ましい活性剤化合物は、式、



(式中、Bは3の原子価状態の硼素であり、

Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は同じか異なる、約6乃至約20の炭素原子を有する芳香族又は置換芳香族炭化水素基であり、安定な架橋基により互いに結合していてもよく、X<sub>3</sub>及びX<sub>4</sub>は、個々に水酸化物基、ヒドロカルビル及び置換ヒドロカルビル基、ハロカルビル及び置換ハロカルビル基、ヒドロカルビル-及びハロカルビル-置換有機メタロイド基、二置換された15族元素基、置換された16族元素基及び、X<sub>3</sub>及びX<sub>4</sub>が同時にハロゲン化物ではないようなハロゲン化物である)で表わされる。

一般的に、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は、個々に芳香族又は置換芳香族炭化水素基であり得る。適する芳香族基には、フェニル、ナフチル及びアントラセニル基が含まれるがそれらに限定されない。置換芳香族炭化水素基上の適する置換基には、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基、アルコキシ及びアリアルコキシ基、アルキルアミド基、フルオロカルビル及びフルオロヒドロカルビル基及びX<sub>3</sub>及びX<sub>4</sub>として有用なものが含まれるがそれらに限定されない。置換基は、硼素原子に結合した炭素原子に関してオルト、メタ又はパラであり得る。X<sub>3</sub>及びX<sub>4</sub>のどちらか又は両方がヒドロカルビル基である場合、各々は、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>であるような同じか又は異なる芳香族又は置換された芳香族基であるか、又はそれらは、直鎖の又は分枝のアルキル、アルケニル又はアルキニル(alkynyl)基、環状炭化水素基又はア

ルキ

ル置換環状炭化水素基であり得る。X<sub>3</sub>及びX<sub>4</sub>も又、個々に、アルコキシ及びジアルキルアミド基のアルキル部分がヒドロカルビル基及び有機メタロイド基等である、アルコキシ又はジアルキルアミド基であつてもよい。上記のごとく、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は、X<sub>3</sub>又はX<sub>4</sub>のいずれかに結合し得る。X<sub>3</sub>及びX<sub>4</sub>は、適する架橋基により互いに結合していてもよい。

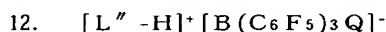
本発明の改良された触媒の製造において活性剤として用いられ得る、硼素化合物の例としては、トリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）硼素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）硼素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）硼素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）硼素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）硼素、トリブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o, p-ジメチルフェニル）硼素、トリブチルアンモニウムテトラ（m, m-ジメチルフェニル）硼素、トリブチルアンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）硼素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）硼素等のようなトリアルキル置換アンモニウム塩；N, N-ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素、N, N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）硼素、N, N-2, 4, 5-ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）硼素等のようなN, N-ジアルキルアニリニウム塩；ジ（i-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）硼素等のようなジアルキルアンモニウム塩；トリフェニルホスホニウムテトラ（フェニル）硼素、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムテトラ（フェニル）硼素、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムテトラ（フェニル）硼素等のようなトリアリールホスホニウム塩である。

活性剤として有用な他の金属及びメタロイドを含有する適する化合物の同様のリストが作られ得るが、そのようなリストは完全な開示にすることが必要であるとは考えない。この点に関して、前記リストは、それに尽きることを意図するものではなく、その他の硼素化合物及び、その他の金属又はメタロイドを含有する



有用な化合物は、上記の一般的な等しさから当業者には容易に明らかである。

硼素を含有する好ましい活性剤化合物は、下記の一般式：

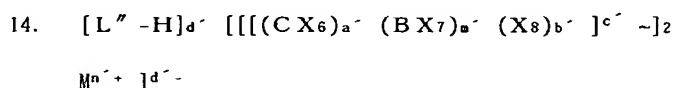


(式中、Fは弗素、Cは炭素であり、B、L'及びQは、上記で定義した通りである)で表わされる。本発明の改良された触媒の製造において用いられ得る、硼素を含む最も好ましい活性剤化合物の例には、Qが、メチル、ブチル、シクロヘキシル又はフェニルであるような単純なヒドロカルビルであるか又はQがポリスチレン、ポリイソプレン又はポリ-p-メチルスチレンのような限界のない鎖長の重合体ヒドロカルビルであるN,N-ジアルキルアニリニウム塩 (L' = N,N-ジアルキルアニリン) が含まれるがそれらに限定されない。最も好ましいアニオン上の重合体Q置換体は、高度に可溶性のイオン交換活性剤成分及び最終的なイオン触媒を提供する利点を与える。可溶性の触媒及び／又は前駆体は、それらを望ましい濃度に希釈することができ、工業的方法における単純な装置を用いて容易に輸送させることができるので、不溶性のワックス、油、相 (phases) 又は固体よりもしばしば好ましい。

複数の硼素原子を含むアニオンに基づく活性剤成分は、一般式、



又は



(式中、[L''-H] は、H<sup>+</sup>又は、中性ルイス塩基のプロトン化から誘導されるブレンステッド酸であり、

X、X'、X''、X<sub>6</sub>、X<sub>7</sub>及びX<sub>8</sub>は、個々に水素化物基、ハロゲン化物基、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、ハロカルビル基、置換ハロカルビル基又はヒドロカルビルー又はハロカルビルー置換有機メタロイド基であり、

Mは遷移金属であり、

a 及び b は 0 以上の整数であり、c は 1 以上の整数であり、

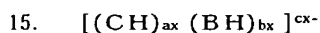
a a' + a' b a' + c a' は 2 乃至約 8 の偶数の整数であり、m は 5 乃至約 22

の整数であり、a及びbは同じか又は異なる整数、0であり、cは2以上の整数であり、 $a+b+c=4$ 乃至約8の偶数の整数であり、mは6乃至約12の整数であり、nは、 $2ca'-na'=d'$ であるような整数であり、 $d'$ は1以上

の整数である)

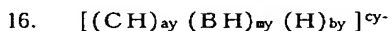
により表わされる。

複数の硼素原子を含む本発明の好ましいアニオンは、一般式、



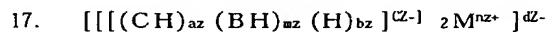
(式中、axは0又は1であり、cxは1又は2であり、 $ax+cx=2$ であり、bxは約10乃至12の整数である)

で表わされるボラン又はカルボランアニオンの三置換アンモニウム塩、(2)一般式、



(式中、ayは、0乃至2の整数であり、byは0乃至3の整数であり、cyは0乃至3の整数であり、 $ay+by+cy=4$ であり、myは、約9乃至約18の整数である)で表わされるボラン又はカルボランの三置換アンモニウム塩又は中性のボラン又はカルボラン化合物であるか又は

一般式、



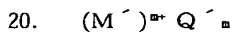
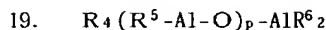
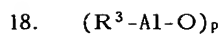
(式中、azは0乃至2の整数であり、bzは0乃至2の整数であり、czは2又は3であり、mzは約9乃至11の整数であり、 $az+bz+cz=4$ であり、nz及びdzはそれぞれ2及び2又は3及び1である)で表わされる、メタラボラン (metallaborane) 又はメタラカルボラン (metallacarborane) アニオンの三置換アンモニウム塩である。

本発明の方法において用いられる触媒系を製造するのに用いられる、第二成分のアニオンが複数の硼素原子を含む(式10乃至17)である第二成分の例としては、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカ硼酸塩、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカクロロデカ硼酸塩、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカクロロドデカ硼酸塩、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-カルバデカ硼

酸塩、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム-1-カルバウンデカ硼酸塩、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム-1-カルバデカ硼酸塩、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムジブロモ-1-カルバドデカ硼酸塩のようなようなモノー、ジ-、トリアルキルアンモニウム及びホスホニウム及びジアルキルアリアルアンモニウム及びーホスホ

ニウム塩：デカボラン（14）、7,8-ジカルバウンデカボラン（13）、2,7-ジカルバウンデカルボラン（13）、ウンデカヒドリド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム-6-カルバデカ硼酸塩（12）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム-7-カルバウンデカ硼酸塩、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム-7,8-ジカルバウンデカ硼酸塩のようなボラン及びカルボラン錯体及びボラン及びカルボランアニオンの塩及び、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ノナヒドリド-1,3-ジカルパノナボラート）コバルト酸塩（cobaltate）（III）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカヒドリド-7,8-ジカルバウンデカボラート）鉄酸塩（ferrate）（III）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカヒドリド-7,8-ジカルバウンデカボラート）コバルト酸塩（I II）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカヒドリド-7,8-ジカルバウナボラート）ニッケル酸塩（III）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ノナヒドリド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラート）鉄酸塩（III）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（トリブロモオクタヒドリド-7,8-ジカルバウンデカボラート）コバルト酸塩（III）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカヒドリド-7,8-ジカルバドデカボラート）コバルト酸塩（III）及びビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカヒドリド-7-カルバウンデカボラート）コバルト酸塩（III）のようなメタラボランアニオンである。代表的なホスホニウム化合物の同様のリストも例示的な第二化合物として列举できるが、簡潔のために、挙げたアンモニウム及び置換されたアンモニウム塩に相当するホスホニウム及び置換されたホスホニウム塩も本発明における第二化合物として用いることができたことを簡単に述べておく。

ルイス酸活性剤および含む好ましい活性剤そして特にアルモキサンは、一般式



で表わされる。

アルモキサンは一般的に線状及び環状化合物の両者の混合物である。一般的なアルモキサンの式において、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は個々に $C_1-C_6$ のアルキル

基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルであり、 $p$ は1乃至約50の整数である。最も好ましくは、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は各々メチルであり、 $p$ は4以上である。ハロゲン化アルキルアルミニウムをアルモキサンの製造に用いるとき、1つ以上の $R^{3-6}$ 基はハロゲン化物である。 $M'$ 及び $M$ は、上記の通りであり、 $Q'$ は部分的に又は完全にフッ素化されたヒドロカルビルである。

現在よく知られているように、アルモキサンは種々の方法により製造することができる。例えば、トリアルキルアルミニウムを湿った不活性有機溶媒の形態で水と反応させるか又は、トリアルキルアルミニウムを不活性有機溶媒中に懸濁させた水和硫酸銅のような水和塩と接触させ、アルモキサンを生成させる。しかし、一般的には、トリアルキルアルミニウムの、限定量の水との反応によりアルモキサンの線状及び環状種の両方の混合物を生成する。

本発明の触媒系において用いられ得る適するアルモキサンは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド等のようなトリアルキルアルミニウムの加水分解により製造されるものである。使用する最も好ましいアルモキサンはメチルアルモキサン(MAO)である。4乃至25の平均オリゴマー化度( $p=4$ 乃至25)を有するメチルアルモキサン(が好ましく)、13乃至25の範囲の平均オリゴマー度を有するメチルアルモキサンが最も好ましい。

アルモキサンは別個(discrete)の物質でないことが認識される。典型的なアルモキサンは、遊離の三置換された又はトリアルキルアルミニウム、結合された

三置換された又はトリアルキルアルミニウム及び、オリゴマー化度の異なるアルモキサン分子を含む。最も好ましいこれらのメチルアルモキサンはトリメチルアルミニウムの低含量を含む。低含量のトリメチルアルミニウムは、トリメチルアルミニウムのルイス塩基との反応により又はトリメチルアルミニウムの真空蒸留により又は本技術分野で公知のその他の手段により達成される。

遷移金属化合物との反応後、いくつかのアルモキサン分子は式1乃至3により表わされるアニオン形であり、従って、本発明の目的では、「非配位」アニオンと考えられる。

本発明の方法において用いられるイオン触媒を生成するために最も好ましい活性剤組成物は、テトラペンタフルオロフェニル硼素アニオン、中央の原子、分子又は重合体錯体又は粒子に共有的に結合した2以上のトリペンタフルオロフェニル硼素アニオン基、トリペンタフルオロフェニル硼素又はメチルアルモキサンを含むものである。

本発明において有用なアニオン触媒を生成するのに用いられ得る活性剤特定組成物の他の例は、本明細書に参考として組み込まれる、欧州特許出願第277,003号及び277,004号及びWO92/00333に特定されそしてより完全に記載されている。

#### 触媒の選択

本発明は、長分枝鎖ポリマーを製造する方法、長分枝鎖ポリマーを製造するのに用いられる触媒及びそのポリマー自体に関する。本発明は、重合条件下で、250以上の炭素原子の鎖長を有するビニル末端ポリマー（マクロモノマー）を1つ以上のオレフィンモノマーと、非配位アニオン又はアルモキサン又はルイス酸活性剤で助触媒作用を及ぼしたモノ、ジ又はトリシクロペンタジエニル遷移金属触媒を含むメタロセン触媒系と接触させることを含む、実質的に線状長分枝鎖を有するポリマーを製造する方法に関する。本発明は又、非配位アニオン、アルキルアルミニウム又はアルモキサンで助触媒作用を及ぼしたモノ、ジ又はトリシクロペンタジエニル遷移金属触媒を含む触媒系の存在下で、

- (i) 鎖末端ビニル不飽和を有し、1つ以上のC<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> オレフィンモノマー単

位を含む250炭素以上の長さのマクロモノマー及び

(ii) 重合性オレフィンモノマー又はモノマー混合物

をモノマーを(共)重合し、鎖末端不飽和によってマクロモノマーを、成長する

(共)重合体鎖に組み入れる条件下で接触させることを含む分岐したポリマーを製造する方法も企図する。

その反応は、70℃、より好ましくは70乃至100℃、さらに好ましくは90℃に維持される。マクロモノマー対存在するオレフィンモノマーの重量比は、約1:1乃至約1:5、好ましくは約1:1.5乃至約1:3、より好ましくは約1:2である。

本発明の分枝ポリマーは、ポリオレフィン類及び、メタロセン重合により共重合されたオレフィンコポリマー分類に入る。このタイプの長分枝鎖は、ビニル末端ポリマーと所望のエチレン性不飽和モノマー(単数の又は複数の)との共重合により製造される。ポリオレフィンの類には、低乃至高密度ポリエチレン又はエチレン- $\alpha$ -オレフィンコポリマー及びポリプロピレン及びポリプロピレンコポリマーが含まれる。本発明において有用なビニル末端ポリマーには高密度ポリエチレン及びポリエチレンコポリマーが含まれる。これらのポリマーの製造により、側鎖分子量及び組成が制御される。本発明の分岐ポリマーは、高密度ポリエチレン分枝を有する低密度ポリエチレンであり得る。それらは、主鎖と同じポリマー組成から成る側鎖に限定されない。同様に、マクロモノマーが、オレフィン、特にC<sub>2</sub>乃至C<sub>30</sub>の $\alpha$ -オレフィンのホモポリマー又コポリマーから成り得る。特に、ビニル末端を有し、250より多い炭素を有するコポリマー又はポリマーが用いられ得る。本発明において開示されたメタロセン触媒により、ビニル末端ホモポリマー及びコポリマーが製造され得る。しかし、ビニル末端を生成するその他の方法は、エチレン「キャップ」又は必要なビニル基を有する末端を用いてポリマーを製造する方法である。それは、その反応の「終り」に反応温度を上げて同時にエチレンを添加し、エチレンを選択的に重合し、末端「キャップ」又はブロックを生成する。エチレンとC<sub>3</sub>乃至C<sub>30</sub>の $\alpha$ -オレフィンとのブロックコポリマーも又必要なビニル末端を与える。

主鎖と側鎖は同じか異なるオレフィンホモポリマー又はコポリマーであることができる。特に、エチレンの主鎖と側鎖が好ましい。しかし、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン又は1-オクテンとのエチレンの共重合体の主鎖及び側鎖も好ましい。

側鎖組成が主鎖と非常に異なる長分枝鎖オレフィンを製造する能力は本発明のポリマーに独特の特徴 (dimension) を加える。

本発明の分岐ポリマーは典型的には50,000以上、好ましくは50,000乃至1,000,000の重量平均分子量及び6以下の $M_w/M_n$ を有する。本発明の分岐ポリマーにおける側鎖になるビニル末端ポリマー (マクロマー) は、典型的には200より多い炭素の長さ、好ましくは250乃至3,500、より好ましくは300乃至

3,000炭素長さである。さらに、特定の主鎖では側鎖を有しないことが統計的に可能であるが、これらの側鎖は、主鎖の炭素1000当り平均5以下の側鎖で主鎖に挿入される。又、触媒系においてチタン含有モノシクロペンタジエニル遷移金属触媒を用いる利点として、側鎖の狭い組成分布が得られることである。狭い組成分布とは、個々のポリマー主鎖のうちの側鎖の数がおおまかには類似であることを意味する。例えば、それぞれ2、3及び2の側鎖を有する3つの主鎖は非常に狭い組成分布を有し、一方、それぞれ3、9及び20の側鎖を有する3つの主鎖は広い組成分布を有する。その他の利点として、主鎖が、チタン含有モノシクロペンタジエニルメタロセン触媒を用いて製造されたコポリマーであるなら、狭い組成分布及び従来の配位触媒より高いコモノマー組み込みを有する。

又、本発明は、ビニル末端マクロモノマーを連続的又はシリーズ (series) 法の1つの工程において生成し、次にそのマクロモノマーを1つ以上の $\alpha$ -オレフィンと共重合させることも企図する。又、マクロモノマーを1つの方法により別に生成し、それから後に別の同様な又は異なる方法において重合することも企図する。

マクロモノマーとオレフィンのポリマーを製造するための触媒

ビニル末端ポリマー (マクロマー) と本発明の分枝ポリマーの両方を製造するためにメタロセン触媒の大きなグループが選択される。触媒系の選択は、最終生

成物における所望の特性により影響を受ける。例えば、MAOよりも非配位アニオン活性系は、異性化の問題を回避するために好ましいことが見出され、又は助触媒活性剤としての  $(pfp)_3B$  ペルフルオロトリフェニル硼素) とともにメタロセン触媒  $Cp_2ZrMe_2$  (ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメチル) は90℃以上のような高温での高い活性のために選ばれる。さらにこの触媒系は、ヘキサン中での重合中には多くのビニル末端を与え、トルエン中で重合された場合はビニル末端をわずかしき又は全く含まない。得られたビニル末端ポリマーは分岐している。 $(Me_5Cp)_2ZrMe_2$  (ビスペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジメチル) のような立体障害を有する触媒が用いられた場合、この分枝は除去され得る。この触媒系は、ビニル末端ポリマーの共重合を立体的に阻害する。本発明のビニル末端マクロモノマーは分岐され得ること

は注目すべきである。しかし、この分枝の量は、樹状構造になるほどではない。それらのマクロマー及びほとんど又は全く側鎖分枝を有しないか又は実質的に線状のものは、線状であるとする。

ビニル末端ポリマーと他のモノマーとの共重合のための触媒の選択は又広く、モノシクロペンタジエニル遷移金属化合物と同様に架橋された又は非架橋のビスシクロペンタジエニル遷移金属化合物を含む。モノシクロペンタジエニル遷移金属触媒は、大きな「モノマー」を良好に重合するので好ましい。例えば、モノシクロペンタジエニル (モノCp) 遷移金属触媒、特に、チタン、の触媒は、配位触媒よりもより多くモノマーを組み入れる。従って、高密度物質を製造するために実施例1及び2で用いられたトリス (ペルフルオロフェニル) 硼素活性化系よりもより低い密度の生成物を製造するためにモノCp-Ti触媒を選択する。

本発明により製造されるポリマーの利点を理解するために、ポリマー固体及び溶融体の特性を一般的に述べるのが役立つ。溶融ポリエチレンは高度に粘性である。粘度は、重量平均分子量 ( $M_w$ )、多分散性の指数とも呼ばれる、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 及び、ポリマーにおいて発揮する剪断速度の関数である。分子量の値は、部分的にポリマーの分枝に関係する。溶融ポリエチレンは、疑似塑性流体として分類され、剪断速度が増大するにつれてその粘度は低減することを意



味する。粘度と剪断速度の関係は、分子量分布及びポリマーの長鎖分枝の程度に依存する。広い分子量分布を有するポリマーは、狭い分子量分布を有するポリマーと低剪断速度の条件下では等しい粘度を有するが、高剪断速度条件下では狭い分子量分布を有するポリマーより低い粘度の値を有する傾向がある。

注目されるように、剪断速度と相関関係がある粘度は又、分子量分布に影響を与える、ポリマーの長鎖分枝の程度にも依存する。一般的に、等しい分子量の分枝のないポリマーと比べ、長鎖分枝を有するポリマーは低剪断速度で、より高い粘度の値を有し、高剪断速度で低い粘度の値を有する。高剪断速度でのより低い粘度は、長鎖分枝のポリマーがより低い温度で、より少ないエネルギー消費をもたらす、より高速度で押出されることを意味する。

加工処理性の見地から、低剪断速度で高粘度を示し、高剪断速度で低粘度を示すポリマーを有することが望ましい。換言すれば、高剪断速度の条件下で広い分

子量分布である分岐ポリマーの加工処理特性を有するが、低剪断速度の条件下で分枝ポリマーの特性を有するポリマーの加工処理特性を有することが望ましい。この特性の組み合わせはしばしば、長鎖分枝を導入することによってポリマーの分子量分布を広くすることにより追求される。

本発明者らは、剪断速度範囲の両端でポリマーのポジティブな粘度加工処理特性が本発明によるポリマーで達成され得ることを見出だした。本発明のポリマーにより達成される予言できる固体ポリマー機械的特性は、長鎖分枝のない線状ポリエチレンに関連する、良好な耐衝撃性及び引裂抵抗、良好な耐環境応力亀裂性（ESCR）値、良好な引張特性、良好なモジュラス／密度バランス、良好な再ブロック（reblock）／密度バランス及び良好な透明性である。

好ましいポリマー熔融体の加工処理性及び固体ポリマー機械的特性のこの独特のバランスは、LDPEの加工処理性を付与するのに十分な頻度及び十分に大きい長さでしかし、LPEの優れた固体ポリマー特性をこわさないように十分に低い頻度での遠隔の長鎖分枝の生成により達成される。特に、そのバランスは、ポリマー主鎖の1,000炭素原子当り5.0未満分枝の線状長分枝鎖頻度を有するポリマーの絡み合い（ $M_c$ ）に対する臨界的な分子量より大きい平均分子量を有するい

くつかの線状長分枝鎖の導入によって達成される。それらのポリマーは、2.0乃至10の広範囲の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) (多分散性の指数) にわたり製造される。好ましくは、長分枝鎖の頻度は、ポリマー主鎖の炭素原子1,000当り5未満分枝 (好ましくは1,000の炭素原子当り0.2乃至3分枝鎖の平均頻度、より好ましくは1,000の炭素原子当り0.9乃至2分枝鎖の平均頻度、さらにより好ましくは、1,000の炭素原子当り1乃至2の分枝鎖の平均頻度) であり、好ましい分子量分布範囲が約2乃至約6、より好ましくは2乃至4である。

それらの有利な特性は、その組成物の5重量%以上も分岐している場合に達成される。このことは、分枝ポリマーを他のポリマーとブレンドした場合又は分枝ポリマーが反応器ブレンドの一部である場合に達成され得る。好ましくは、分枝ポリマーは、5重量%以上、より好ましくは10重量%以上、さらにより好ましくは40乃至70重量%で存在する。

本発明のポリマーの粘度特性は、加工処理支店のみではない。本発明による線

状長分枝鎖を有するポリマーの他の利点は、ポリマー溶融体の優れた弾性特性である。溶融したポリエチレンは、広温度範囲において弾性特性を示す。圧力下、溶融したポリエチレンが押出機のダイを通過した後に、ポリエチレンのストランドは直径及び厚さにおいて増大する。このことは、押出物膨潤として知られている。低剪断速度で、押出物膨潤は分子量及び長分枝鎖が増大するにつれて増大する。換言すると、押出物は典型的には分子量分布が広くなるにつれて膨潤する。

本発明により製造されたポリマーは増大した押出物膨潤を示す。この増大した押出物膨潤の重大性は、ポリマーの弾性性質として知られているものの反映である。そのポリマーの弾性性質は、チューブラフィルムの製造、チルロールキャスティング及び、フィルムの押出ウェブが生成され、流れの方向に延伸される押出被覆のような特定のポリマー溶融体押出法において非常に重要である。そのような押出法は、溶融体において引張応力を維持することができる物質でのみ行うことができる。換言すれば、ポリマー溶融体がいくらか弾性であることが重要である。吹込成型操作においてポリマー溶融体の弾性特性と粘度間のバランスを有しな

なければならない。ポリマー溶融体の弾性と粘度とのバランスは、ポリマーパリソン集結性 (integrity) に影響を与える。それらの特性のバランスが弾性よりも粘度の方が有利になるようなら、ポリマー溶融体は、特定の押出工程において良好な安定性を有しなくそして垂れ下がる傾向を有する。押出物膨潤割合とパリソン集結性との間に強力な相関関係がある。本発明による長分枝鎖の導入は、押出法に関して良好な弾性特性を表わす膨潤割合 (swell ratio) を有するポリマー溶融体を生じる。

線状分子における長鎖分枝の少量の存在は、その溶融体の緩和スペクトルに非常に長い緩和時間を導入することによってポリマー溶融体の弾性を増大させる。ポリマー溶融体は、異なる長さ及び異なる分枝を有する分子の集合体であるので、各分子は、与えられる歪みに対して異なって反応する。その反応時間の集まりは、押出中にポリマー溶融体の安定性に直接関連する緩和時間スペクトルとして言及される。

本発明による長分枝鎖は、ポリマー溶融体の伸び特性を変える重要な他の利点を有する。長分枝鎖の存在は、伸び粘度 (elongation viscosity) の値を増大さ

せ、歪速度と相関関係を有する最大伸び粘度を導入する。

本発明により製造されたポリマーは、高剪断速度において溶融破壊の傾向を低減するという他の利点を有する。ポリマー溶融体の平滑な押出物は、低剪断速度で容易に得られる。しかし、臨界的な剪断速度を超えると、押出物は、むらになる。押出物の歪みの形態は変化する。ある場合には、押出物は、ねじ山の形態を有し、他の場合では、歪みが規則的な波しわ又は平滑なランダムな歪みの作用を獲得するが螺旋振りになる。ポリマーの臨界的な剪断速度は、ポリマーの絡み合いの度合いと関連する。ポリマーの絡み合いの度合いがより大きければ、臨界的な剪断速度が低くなる。本発明により製造されたポリマーは、線状長分枝鎖ゆえに線状ポリマーよりも絡み合いが少ないので、それらのポリマーの臨界的な剪断速度は増大する。その結果は、本発明により製造されたポリマーは、従来の線状ポリマーよりも、高剪断速度で溶融破壊をする傾向が低い。

本発明のポリマーは又単一部位触媒重合の短鎖分枝分布に関連する良好な固体

ポリマーの機械的特性も享受する。本発明により製造されたポリマーは狭い分子量分布であり高分子量を有する。それらの狭い分子量分布により、非晶質ワックスによりもたらされる、より低い抽出分、大きな、光を屈折する結晶がないことによる、より良好な透明性及び、増大した数の結束分子結合結晶領域による優れた耐衝撃性を共に有する生成物が得られる。

分枝鎖の頻度は、ホモポリマーについて $^{13}\text{C}$  NMR分光測定により測定され、そして平行板振動剪断溶融流動計 (parallel plate oscillating shear melt rheometer) でコポリマーの活性化粘性エネルギー (activation viscous energy) を測定することにより決定される。

長分枝鎖は、屈折率検出器 (refractive index) 及び低角度レーザー光散乱検出器 (low angle laser light scattering detector) で測定された異なるゲル透過クロマトグラフィー (GPC) の結果を比較することによって検知される。ゲル透過クロマトグラフィーの分離は、溶液中のポリマー分子の流体力学的容量 (hydrodynamic volume) により決定される。ほとんどのゲル透過クロマトグラフィー測定における標準検出器は、流体の相対屈折率 (RI) を測定する。その屈折率検出器は、時間 1 における溶離カラムを出る分子が、時間 1 での分枝のない

検定基準 (unbranched calibration standard) から溶離する分子と同じ分子量を有すると仮定する。長分枝鎖は、その分枝の長さに比例する量で分子の流体力学的容量を増大しないことが見出された。流体力学的容量における寄与は、分枝長さの画分のみであると考えられている。換言すれば、屈折率検出器は、本発明による線状長分枝鎖を「見る」ことはできない。しかし、低角度光散乱 (LALLS) 検出器は、ポリマー分子のすべての炭素を「見る」。両方の検出器で試料を分析することによって、その結果における相違が、本発明による長分枝鎖の証拠を提供する。この技術を下記のデーターによって示す：

試料	Mw	Mw
	(DRI 検出器)	(LALLS 検出器)
A	99800	99900
B	111000	116000

C

206000

231000

試料Aは長分枝鎖がないことが知られている、メタロセン触媒を用いた気相法で製造されたエチレン-ヘキセンコポリマーである。標準屈折率検出器(RI)とLALLS検出法により計算された分子量値を比較することによって、その値に有意な違いがないことがわかり、そのことにより隠れた分枝が無いことが示唆される。試料Bについて、RI値とLALLS値を比較すると、分子量において5,000の増大がLALLS検出法により見られる。試料Cでは、25,000の分子量の増大が検出される。試料B及びCの、LALLS検出器で測定された、より高い分子量は、長分枝鎖の証拠である。

本発明によるポリマーについて、異なるゲル透過クロマトグラフィー技術を比較することによって、一般的に、LALLS技術により換算された分子量は、RI-GPC技術により換算された分子量よりも大きいことを見出だす。

ポリエチレンにおける長分枝鎖は下記の効果の1つ以上を生み出す。

#### 1. 活性化の高粘性エネルギー(Ea)

活性化のポリマー粘性エネルギー(viscous energy)は、平行板剪断溶融体流

動度測定によって測定できる。溶融体粘度-温度依存性は、剪断速度重ね合わせを達成することにより決定される。得られる移動係数を、アレニウスの式に合わせる。その得られたものが活性化の粘性エネルギーである。

種々のポリエチレンタイプの活性化エネルギーを図1の棒図表で示す。HDPEは、狭い分子量分布の、5乃至50のメルトインデックス範囲の線状ホモポリマーを表わす。LLDPEは、狭い分子量分布の、コモノマー含量が約12%を有する1乃至2 dg/分範囲のメルトインデックスを有する線状エチレン-ブテンコポリマーを表わす。HMW-HDPEは、狭い分子量分布の、200kより大きい分子量(すなわち、0.2 dg/分未満のメルトインデックス)を有する線状エチレンホモポリマーを表わす。LDPEは、長鎖分枝の、遊離基法で製造されたエチレンホモポリマーを表わす。LPE<sub>w</sub>/LCBは、本発明の分岐ポリマーのいくつかを表わす。LPE<sub>w</sub>/LCBの通常でなく高いEaは、長分枝鎖の明らかな証拠である。

## 2. 非分枝のNMWD線状ポリマーに関する低密度、中剪断速度

熔融粘度は、細管レオメーターにより剪断速度に対して測定できる。図2は、NMWD線状ポリエチレンの $M_w$ と $340 \text{ s}^{-1}$ 及び $190^\circ\text{C}$ において測定された熔融粘度との間の関係を示したものである。このデータは、モデルについて狭く分布されている： $\text{粘度} = 0.0115 \times M_w - 325$ 。LDPE試料の位置は、LDPEが線状ポリエチレンよりより大きな「剪断減粘性」すなわち、線状ポリエチレンの粘度を低減させるよりも剪断速度が増大するにつれて粘度がより迅速に低減するという公知の事実を反映する。LPE<sub>w</sub>/LCBの位置は、このNMWD線状ホモポリマーが長鎖分枝を有する明らかな証拠である。本発明の分岐したポリマーは、 $340 \text{ s}^{-1} / 190^\circ\text{C}$ で測定された $0.75 (0.0115 \times M_w - 325)$ の粘度を有する。

## 3. 高熔融強度

熔融強度は、促進ホイール引取りステーション (accelerating wheel take-off station) を備えた細管レオメーターから成るレオテンズ・インストルメント (Rheotens Instrument) を用いて測定されることができる。細管レオメーター押出物における熔融引張力を、瞬間のホイール速度の関数として測定する。図

3は、非常に多くの非分枝の狭いMWD線状エチレン- $\alpha$ -オレフィンコポリマーについて、過酷な引取り共鳴 (draw resonance) の開始直前に $190^\circ\text{C}$ で測定された熔融引張及び $M_w$ の間の関係を示す。それらの引張力は、線状モデルについて狭く分布されている： $\text{熔融引張力} = (7.68 \times 10^{-5}) \times M_w - 4.32$ 。本発明の分枝ポリマーは、 $1.3 ((7.68 \times 10^{-5}) \times (\text{ポリマーの} M_w) - 4.32)$ の熔融引張力を示す。

LDPEに観察される通常でなく高い引張力は、その長鎖分枝に帰せられる。線状ポリマーにおける長鎖分枝の最大頻度の証拠は、長さが3炭素原子より大きい炭素であるコモノマーにより、ポリマーが短鎖を有しない場合に炭素- $^{13}\text{NMR}$ で決定することができる。長さが3炭素原子より大きい、分枝が結合しているポリマー主鎖中の炭素原子は、 $38 \text{ ppm}$ で $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルにおいて、試験試料における他のすべての炭素と区別でき、そして従って、最大数の長鎖分枝

点の測定である信号を生じる。

本発明を下記の実施例により例示する。

#### 実施例1 マクロマーA

1 l 容のオートクレーブ溶液重合反応器に、400mlトルエン、40 p s i g エチレン及び58.9mgの $Cp_2ZrMe_2$ 及び11mgのB (p f p) 3 [ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル及びトリス (ペンタフルオロフェニル) 硼素] を充填する。その混合物を90℃ (16° 初熱量) で0.87時間反応させた。この重合により、臭気なくなるまで24時間真空オープンで乾燥後、121.4 g のポリマーを生じた。乾燥したポリマーは、0.1mm未満から1 cmより大きい大きさの範囲を有する不規則的な形の粒子から成っていた。そのポリマーの密度は、0.953 g/cm<sup>3</sup>であり、29,000の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を有し、NMRにより検出されないビニルの量であり、3.28の多分散性の指数 ( $M_w/M_n$ ) を有した。

<sup>13</sup> C NMR分析によりそのポリマーは、主鎖の1,000炭素原子当り0.48分枝の鎖分岐頻度を有した。

#### 実施例2 マクロマーAとの重合

1 l 容の溶液重合オートクレーブ反応器に、400mlのトルエン、25 g の実施例1で製造されたマクロマーA [29,000の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を有する、非常に低量のすなわち、1,000炭素原子当りビニル不飽和が検出されない線状エチレンホモポリマー]、100 p s i g のエチレン及び0.24ミリモルのビス (シクロペンタジエン) ジメチルジルコニウムトリス (ペンタフルオロフェニル) 硼素触媒 (トルエン中) を、45℃の初期反応温度で充填した。溶液温度を102℃に上げ0.33時間反応させた。その重合により、臭気なくなるまで真空オープン中で24時間乾燥させた後に57.0 g のポリマーが生じた。乾燥したポリマーは、0.1mm未満から1 cmより大きい大きさの範囲を有する不規則的な形の粒子から成っていた。そのポリマーの密度は、0.953 g/cm<sup>3</sup>であり、82,500の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を有し、5.3の多分散性の指数 ( $M_w/M_n$ ) を有した。<sup>13</sup> C NMR分析によりそのポリマーは、主鎖の1,000炭素原子当り2長鎖分枝の鎖分岐頻度を有した。

#### 実施例3 マクロモノマーB

1 l 容のオートクレーブ溶液重合反応器に、400mlのヘキサン、20 p s i g のエチレン及び60mgのビス（シクロペンタジエン）ジメチルジルコニウム触媒と60mgのトリス（ペンタフルオロニル）硼素触媒活性剤を充填した。その混合物を90℃で0.7時間反応させた。その重合により、臭気なくなるまで真空オープン中で24時間乾燥させた後に26 g のポリマーが生じた。そのポリマーの重量平均分子量（ $M_w$ ）は21,000であり、多分散性の指数（ $M_w/M_n$ ）は8.2であった。 $^{13}\text{C}$

NMR分析によりそのポリマーは、主鎖の1,000炭素原子当り1.22分枝の鎖分岐頻度を有した。

#### 実施例4 マクロマーBとの重合

1 l 容のオートクレーブ溶液重合反応器に、400mlのトルエン、25 g の実施例3で製造されたマクロマーB [21,000の重量平均分子量（ $M_w$ ）、1,000炭素原子当り1.0のビニル不飽和を有する線状エチレンホモポリマー] 及び、50 p s i g のエチレン及び0.24ミリモルのビス（シクロペンタジエン）ジメチルジルコニウムトリス（ペンタフルオロフェニル）硼素触媒（トルエン中）を充填した。その混合物を60℃（42° の発熱量）で0.28時間反応させた。その重合により、臭気なくなるまで真空オープン中で24時間乾燥させた後に78.8 g のポリマーが生じた。その重量平均分子量（ $M_w$ ）は32,000であり、多分散性の指数また

は分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は3.0であった。 $^{13}\text{C}$  NMR分析によりそのポリマーは、主鎖の1,000炭素原子当り0.48鎖分枝の線状長鎖分岐頻度を有した。



【手続補正書】特許法第 184 条の 8

【提出日】1994 年 8 月 26 日

【補正内容】

翻訳文 7 頁 7 行乃至 7 頁 28 行の補正

用いられるメタロセンは、少なくとも 1 つのシクロペンタジエニル環を含み、好ましくはチタン、ジルコニウム又はハフニウム、最も好ましくは、ビスシクロペンタジエニル化合物にはハフニウム、ジルコニウムそしてモノシクロペンタジエニル化合物にはチタンを含む。シクロペンタジエニル環は、置換された又は非置換であるか又は 1 つ以上の置換基、例えば 5 つ以下の C<sub>1</sub> 乃至 C<sub>20</sub> の炭化水素置換基又はその他の置換基、例えばトリアルキル環状置換基のような 1 乃至 5 の置換基を有する。メタロセンは、1、2 又は 3 のシクロペンタジエニル環を含むが、2 つの環は、ハフニウム又はジルコニウムを有する使用に好ましい。1 つの環はチタンを有するものが使用に好ましい。

本発明において使用される触媒系は、少なくとも 1 つの非局在  $\pi$  結合部分を有するシクロペンタジエニル遷移金属触媒及び活性化助触媒を含むと記載できる。本発明において用いられる触媒系は又、それぞれが遷移金属に結合した単一のシクロペンタジエニル基及び複素原子含有基を有し、シクロペンタジエニル基と複素原子含有基は二価部分により任意に架橋された遷移金属化合物のシクロペンタジエニル遷移金属触媒と活性化助触媒を含むと記載される。

本発明の他の態様では、気相法においてマクロモノマーが重合される。これは、本技術分野で公知の多くの方法の 1 つによりマクロモノマーを予備重合することによって達成される。例えば、本明細書に組み込まれる、米国特許 5,240,894 号において公知の、触媒を担持するための方法は、いかに触媒を担体に置くかについて開示されている。この担持触媒は、次に、適する重合条件下でマクロモノマーと化合され、担持触媒を用いてマクロモノマーを予備重合する。次にこの化合物を気相重合反応器に導入し、本発明において長

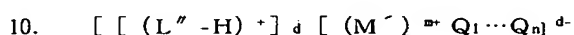
翻訳文 17 頁 1 行乃至 21 行の補正

B. 活性剤成分

イオン触媒は、遷移金属化合物に、遷移金属化合物の加水分解可能な配位子（X）との反応時に（ $[B(C_6F_5)_3(X)]^-$ ）のようなアニオンを生成し、その反応によって生成するカチオン遷移金属種を安定化する $B(C_6F_5)_3$ 又はアルモキサンのようないくつかの中性ルイス酸を反応させることによって製造される。イオン触媒は、イオン化合物又は組成物である活性剤成分を用いて製造され得て、活性剤成分を用いて製造されるのが好ましい。

本発明の方法において用いられるイオン触媒系の製造において活性剤成分として有用な化合物は、カチオン、好ましくは陽子を供与することができるブレンステッド酸であるカチオン及び、2つの化合物が化合したときに生成される活性化触媒種（4族カチオン）を安定化させ得て、オレフィン性、ジオレフィン性及びアセチレン性不飽和基質又は、エーテル、ニトリル等のような他の中性ルイス塩基により置換されるのに十分に不安定である相溶性の比較的大きい（嵩高の）非配位アニオンを含む。2種類の相溶性の非配位アニオンは、（1）中央の電荷保持金属又はメタロイド核に共有的に配位結合し、それを遮蔽する複数の親油性基を含むアニオン配位錯体及び（2）カルボラン、メタラカルボラン及びボランのような複数の硼素を含むアニオンである。

一般的に、本発明において有用な単一のアニオン配位錯体を含む活性剤化合物は下記の一般式、



翻訳文請求の範囲請求項1乃至7の補正

#### 請求の範囲

1.  $C_2$ 乃至 $C_{30}$ の $\alpha$ -オレフィンのホモポリマー又はコポリマーの主鎖

(b) 及び、

主鎖炭素原子1,000当り0.1乃至5の側鎖の平均頻度でポリマー主鎖に沿って分布している、 $C_2$ 乃至 $C_{30}$ の $\alpha$ -オレフィンのホモポリマー又はコポリマーを含む250以上の炭素原子の線状側鎖(a)

を含む、30,000以上の重量平均分子量及び6以下の $M_w/M_n$ を有する分岐ポリオレフィン。

2. 側鎖 (a) が300乃至3,000の炭素長さである、請求項1に記載の分岐ポリオレフィン。
3. 30,000乃至1,000,000の重量平均分子量を有する請求項1又は請求項2に記載の分岐ポリオレフィン。
4. 1乃至4の $M_w/M_n$ を有する、請求項1乃至3のいずれか1請求項に記載の分岐ポリオレフィン。
5. 側鎖 (a) が1,000主鎖炭素当り0.2乃至3の側鎖の平均頻度で存在する、請求項1乃至4のいずれか1請求項に記載の分岐ポリオレフィン。
6. 側鎖 (a) がエチレンとC<sub>3</sub>乃至C<sub>30</sub>の $\alpha$ -オレフィンから得られ、主鎖は別にエチレンとC<sub>3</sub>乃至C<sub>30</sub>の $\alpha$ -オレフィンから得られる、請求項1乃至5のいずれか1請求項に記載の分岐ポリオレフィン。
7. 0.85乃至0.95 g/cm<sup>3</sup>の密度により特徴付けられる、請求項1乃至6のいずれか1請求項に記載の分岐ポリオレフィン。

【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. Application No. <b>PCT/US 93/08833</b>													
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>IPC 5 C08F299/00</b>													
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC													
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>IPC 5 C08F</b>													
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched													
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)													
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>													
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  <table border="1"> <tr> <td>A</td> <td>           WO,A,91 17194 (EXXON CHEMICAL PATENTS) 14            November 1991            see page 9, line 20 - line 26            see page 12, line 1 - line 28            ---         </td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>           EP,A,0 366 411 (EXXON CHEMICAL PATENTS) 2            May 1990            ---         </td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>           WO,A,92 00333 (EXXON CHEMICAL PATENTS) 9            January 1992            cited in the application            ---         </td> <td>1, 12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>           EP,A,0 129 313 (EXXON RESEARCH AND            ENGINEERING) 27 December 1984            cited in the application            &amp; US,A,4 500 648            ---         </td> <td>1</td> </tr> </table> -/-	A	WO,A,91 17194 (EXXON CHEMICAL PATENTS) 14 November 1991 see page 9, line 20 - line 26 see page 12, line 1 - line 28 ---	1	A	EP,A,0 366 411 (EXXON CHEMICAL PATENTS) 2 May 1990 ---	1	A	WO,A,92 00333 (EXXON CHEMICAL PATENTS) 9 January 1992 cited in the application ---	1, 12	A	EP,A,0 129 313 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING) 27 December 1984 cited in the application & US,A,4 500 648 ---	1
A	WO,A,91 17194 (EXXON CHEMICAL PATENTS) 14 November 1991 see page 9, line 20 - line 26 see page 12, line 1 - line 28 ---	1											
A	EP,A,0 366 411 (EXXON CHEMICAL PATENTS) 2 May 1990 ---	1											
A	WO,A,92 00333 (EXXON CHEMICAL PATENTS) 9 January 1992 cited in the application ---	1, 12											
A	EP,A,0 129 313 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING) 27 December 1984 cited in the application & US,A,4 500 648 ---	1											
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.													
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.													
* Special categories of cited documents : <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;">           "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance            "E" earlier document but published on or after the international filing date            "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)            "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means            "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed         </td> <td style="vertical-align: top;">           "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention            "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone            "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.            "A" document member of the same patent family         </td> </tr> </table>		"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family										
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family												
Date of the actual completion of the international search  <b>29 December 1993</b>	Date of mailing of the international search report  <b>13. 01. 94</b>												
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer  <b>Andriollo, G</b>												

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No.  
PCT/US 93/08833

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LU,A,68 147 (AQUITAINE TOTAL ORGANICO) 16 October 1973 -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No.

PCT/US 93/08833

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9117194	14-11-91	AU-A- 7875791	27-11-91
EP-A-0366411	02-05-90	AU-A- 4384289	03-05-90
		CA-A- 2001462	28-04-90
		JP-A- 3028209	06-02-91
WO-A-9200333	09-01-92	EP-A- 0551277	21-07-93
EP-A-0129313	27-12-84	US-A- 4500648	19-02-85
		AU-A- 2720184	01-11-84
		CA-A- 1225096	04-08-87
		JP-A- 60090203	21-05-85
		US-A- 4581467	08-04-86
		US-A- 4851489	25-07-89
US-A-4500648	19-02-85	AU-A- 2720184	01-11-84
		CA-A- 1225096	04-08-87
		EP-A, B 0129313	27-12-84
		JP-A- 60090203	21-05-85
		US-A- 4581467	08-04-86
		US-A- 4851489	25-07-89
LU-A-68147	16-10-73	FR-A- 2198490	29-03-74
		AU-B- 466644	06-11-75
		AU-A- 5893673	06-02-75
		BE-A- 803179	03-12-73
		CA-A- 1011498	31-05-77
		CH-A- 591529	30-09-77
		CH-A- 591526	30-09-77
		DE-A- 2339508	14-02-74
		GB-A- 1429806	31-03-76
		JP-A- 49132186	18-12-74
		NL-A- 7310850	06-02-74
		SE-A- 7702394	03-03-77
		US-A- 3887650	03-06-75

## フロントページの続き

- (72)発明者 ディアス、アンソニー・ジェイ  
アメリカ合衆国、テキサス州 77062、ヒューストン、クワイト・グリーン・コート  
1411
- (72)発明者 バームバーガ、ロバート・リー  
アメリカ合衆国、テキサス州 77532、ク  
ロスビー、シー・パルムス 15903
- (72)発明者 リシアルディ、ゲアリー・フレデリック  
アメリカ合衆国、テキサス州 77346、ハ  
ンブル、ビッグ・ティンバー 20003
- (72)発明者 ヘンドリクス、ポール・マーク  
アメリカ合衆国、テキサス州 77027、ヒ  
ューストン、マコンダ 2209